

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-145276

(43)Date of publication of application : 24.05.1994

(51)Int.Cl.

C08F299/06
C08F 2/50
C08F220/28
C09D 4/00

(21)Application number : 04-323566

(71)Applicant : TOAGOSEI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.11.1992

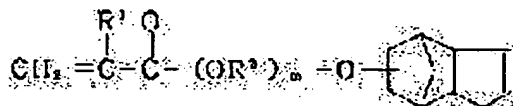
(72)Inventor : UNO TORU
HORIE TAKASHI
FUSHIKI YOSHINORI
NARUSE YOSHIFUMI
TAKAHASHI SHIN

(54) PHOTO-SETTING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject composition containing a specific modified urethane prepolymer, two specific kinds of (meth)acrylates and a photo-polymerization initiator, curable by the irradiation of light for a short time and giving a cured product free from surface tackiness and having excellent softness and appearance.

CONSTITUTION: The objective composition contains (A) a urethane prepolymer modified with a polycarbonate diol containing (meth)acryloyl group and produced by reacting (i) a hydroxyl-containing (meth)acrylate with (ii) a polyisocyanate and (iii) a polycarbonate diol and/or a urethane prepolymer modified with a polycarbonate diol containing (meth)acryloyl group and produced by reacting the components (i) to (iii) with (iv) a diol other than the component (iii), (B) a (meth)acrylate of formula I (R1 is H or methyl; R2 is 1-4C hydrocarbon group; (m) is 0-10) (e.g. dicyclopentenyl acrylate), (C) a (meth)acrylate of formula II (R3 is R1; R4 is R2; (n) is (m)) (e.g. tetrafurfuryl acrylate) and (D) a photo-polymerization initiator.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.12.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2600563

[Date of registration] 29.01.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145276

(43)公開日 平成6年(1994)5月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/06	MRX	7442-4 J		
2/50	MDK	7442-4 J		
220/28	MMN	7242-4 J		
C 0 9 D 4/00	PDZ	7921-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 10 頁)

(21)出願番号	特願平4-323566	(71)出願人	000003034 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22)出願日	平成4年(1992)11月9日	(72)発明者	宇野 通 富山県高岡市伏木二丁目1番3号東亜合成 化学工業株式会社高岡工場内
		(72)発明者	堀江 隆 富山県高岡市伏木二丁目1番3号東亜合成 化学工業株式会社高岡工場内
		(72)発明者	伏木 佳則 富山県高岡市伏木二丁目1番3号東亜合成 化学工業株式会社高岡工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光硬化型樹脂組成物

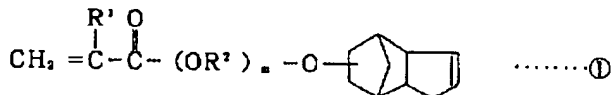
(57)【要約】

【目的】短時間の光の照射により硬化し、柔軟性及び外観に優れ、表面タックのない硬化物を与える光硬化型の樹脂組成物を提供する。

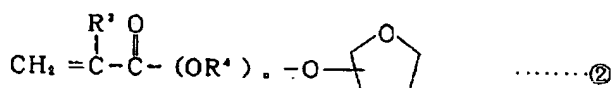
【構成】水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)、ポリイソシアネート(B)及びポリカーボネートジオール(C)との反応物である(メタ)アクリロイル基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー[I]の一種若しくは二種以上、及び/又は(A)、*

* (B)、(C)及び(C)以外のポリオール(D)との反応物である(メタ)アクリロイル基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー[II]の一種若しくは二種以上と、下記一般式①で表される(メタ)アクリレート[III]、下記一般式②で表される(メタ)アクリレート[IV]、及び光重合開始剤[V]からなる光硬化型樹脂組成物。

【化1】



【化2】

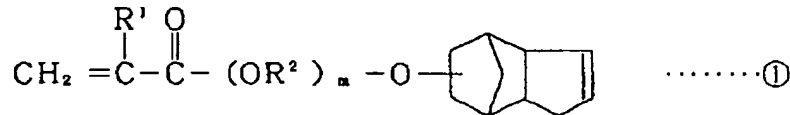


【特許請求の範囲】

【請求項1】水酸基を有する（メタ）アクリレート（A）、ポリイソシアネート（B）及びポリカーボネートジオール（C）との反応物である（メタ）アクリロイル基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー [I] の一種若しくは二種以上、及び／又は水酸基を有する（メタ）アクリレート（A）、ポリイソシアネート（B）、ポリカーボネートジオール（C）及び*

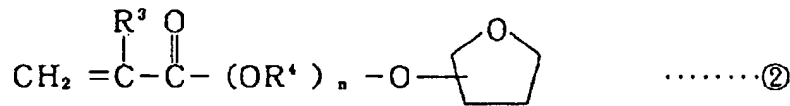
*該ジオール（C）以外のポリオール（D）との反応物である（メタ）アクリロイル基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー [II] の一種若しくは二種以上と、下記一般式①で表される（メタ）アクリレート [III]、下記一般式②で表される（メタ）アクリレート [IV]、及び光重合開始剤 [V] からなる光硬化型樹脂組成物。

【化1】



①において、R¹ は水素又はメチル基、R² は炭素数1～4の炭化水素基を示し、mは0又は1～10の整数を※示す。

【化2】



②において、R³ は水素又はメチル基、R⁴ は炭素数1～4の炭化水素基を示し、nは0又は1～10の整数を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、短時間の光の照射により硬化し、柔軟でかつ外観の優れた硬化物を与える光硬化型樹脂組成物に関するものであり、本発明の樹脂組成物は、家庭用品や自動車内装材等の表面の保護及び化粧を兼ねたコーティング、表示物の表面保護のためのコーティング、電子部品の表面コーティング、電子部品の封止剤等に利用することができ、これらを使用する業界で

硬化型樹脂組成物が望まれている。例えば、ラベルやステッカー、又は家具、家庭用電化製品、自動車等の内外装に用いる化粧シートのように、貼り付けて加工される製品では、曲面に貼り付けられることが多いため、その表面に適用される光硬化型樹脂組成物の性能として、得られる硬化物が曲面に沿って曲げることができる柔軟性を持つことが要求され、硬質の硬化物を与えるものは不都合であったり使用できない場合がある。特に、一部の電子部品のコーティングにおいては、光硬化型樹脂組成物の硬化時の収縮や、硬化物と部品の熱収縮率の違いによって歪が起こり、電子部品の性能に影響を与えるので、歪による悪影響を緩和するために、柔軟な硬化物を与える樹脂組成物が必要である。

【0002】

【従来の技術】光硬化型樹脂組成物は、光から遮断されている間は硬化せず長期間安定であるが、一般に紫外線のような光を照射することによって容易に重合硬化する特性を有する硬化性組成物であり、光の照射によって短時間で硬化させることができることから、コーティング剤、シール剤、接着剤、封止剤等の幅広い用途に用いられている。これらの中でも、（メタ）アクリレート系化合物を主成分とする光硬化型樹脂組成物は、傷つきにくく、透明で光沢のある外観を持つ硬化物を与えることができる利点を生かし、基材の表面保護、化粧を目的としたコーティング用に多く用いられている。これらの光硬化型の樹脂組成物は、通常硬質の硬化物を与え、もっぱら木材、プラスチック、ガラス等の硬い材料のコーティング、電子部品の保護コート等に利用されている。なお、本明細書において（メタ）アクリレートとは、アクリレート及びメタアクリレートを総称するものである。

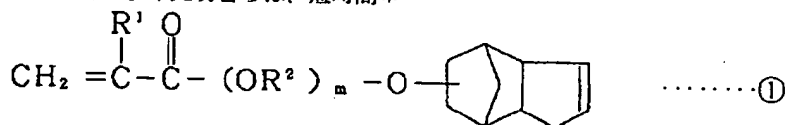
【0003】しかし、次のような分野では、硬質の硬化物を与える樹脂組成物よりも、柔軟な硬化物を与える光

【0004】ところで、（メタ）アクリレート系の光硬化性樹脂組成物でも、柔軟な硬化物を与えるものは従来から知られている。すなわち、（メタ）アクリロイル基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー又は（メタ）アクリロイル基を有するポリエーテルジオール変性ウレタンプレポリマー等の（メタ）アクリロイル基を持つオリゴマーと、下記に示すような（メタ）アクリレート及び光反応開始剤からなる樹脂組成物は、紫外線照射によって硬化して、柔軟な塗膜を与える。ここで言う（メタ）アクリレートの例をあげれば、n-ラウリル（メタ）アクリレート、n-トリデシル（メタ）アクリレート、n-ステアリル（メタ）アクリレートなどの、長鎖アルコールの（メタ）アクリル酸エステル、または、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレートなどの、ポリエーテルのモノ（メタ）アクリレートである。しかし、これらの（メ

タ) アクリレートからなる光硬化型組成物は、得られる硬化物の表面にタックがあり、また硬化物が脆くて裂け目が入りやすい等の欠点があり、良好な手触りと、外観及び塗膜の強さが要求されるコーティングには適さなかった。また、上記と同じ構成で(メタ)アクリレートとして、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸等を用いる光硬化型組成物があり、柔軟性のある硬化物を与えるが、これらも表面タックが強く、外観が良くない等の欠点を有する等の点で、改善の余地があるものであった。又、接着剤、ポッティング剤として使用されている光硬化型樹脂組成物の中には、柔軟な硬化物を与えるものが知られているが、これらは硬化物に表面タックがあつてべたつく欠点があり、また硬化物の表面の平滑性が悪く外観の面でも劣っており、これらを上記コーティングに使用することは困難である。従って、従来知られた光硬化型樹脂組成物は、コーティング用に使用することが難しく、特に、電子部品のコーティングや封止剤として用いる場合には、その表面タックのために、電子部品同志が付着する等の問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、短時間*

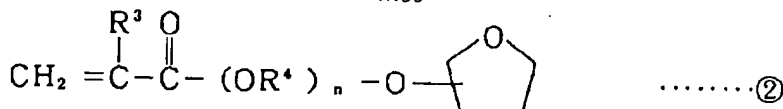


【0008】①において、R¹ は水素又はメチル基、R² は炭素数1~4の炭化水素基を示し、mは0又は1~10の整数を示す。

※【0009】

【化4】

※30



【0010】②において、R³ は水素又はメチル基、R⁴ は炭素数1~4の炭化水素基を示し、nは0又は1~10の整数を示す。以下に、本発明を詳細に説明する。

【0011】◎(メタ)アクリロイル基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー[I]

(メタ)アクリロイル基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー[I]は、水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)、ポリイソシアネート(B)及びポリカーボネートジオール(C)との反応物である。これらの原料(A)、(B)及び(C)は、それぞれ一種を用い又は二種以上を併用することができる。以下各原料について説明する。

【0012】○水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)

水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)は、アルコール残基中に水酸基を有するものであれば種々のものが

*の光の照射により硬化し、柔軟性及び外観に優れ、表面タックがなく、裂け目の入りにくい硬化物を与える光硬化型樹脂組成物を見出すため鋭意検討を行ったのである。

【0006】

【課題を解決する為の手段】本発明は、水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)、ポリイソシアネート(B)及びポリカーボネートジオール(C)との反応物である(メタ)アクリロイル基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー[I]の一種若しくは二種以上、及び/又は水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)、ポリイソシアネート(B)、ポリカーボネートジオール(C)及び該ジオール(C)以外のポリオール(D)との反応物である(メタ)アクリロイル基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー[II]の一種若しくは二種以上と、下記一般式①で表される(メタ)アクリレート[III]、下記一般式②で表される(メタ)アクリレート[IV]、及び光重合開始剤[V]からなる光硬化型樹脂組成物に関するものである。

【0007】

【化3】

使用でき、具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキソクチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート及び2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0013】○ポリイソシアネート(B)

ポリイソシアネート(B)は、イソシアネート基を2以上有する化合物であり、具体例としては、トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トリメチレ

ンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、オクタデカメチレンジイソシアネート、2-クロロプロパンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2, 2'-ジエチルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート及び1, 4, 3-ヘブテンジイソシアネートなどの低分子量ポリイソシアネートの他、過剰量のこれら低分子量ポリイソシアネートと、第一級アミンまたは第二級アミンを反応させて得られる高分子量ポリイソシアネート及び過剰量の上記低分子量ポリイソシアネートとポリオール例えばグリセロール、ポリオキシエチレントリオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシエチレンテトラオール、ポリオキシプロピレンテトラオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ビスフェノールA等のポリオールに酸化エチレンおよび/または酸化プロピレンを付加して得られるエーテル型グリコールのようなポリオールと反応させて得られる高分子量ポリイソシアネートがある。本発明において特に好適なポリイソシアネートは、トルレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびヘキサメチレンジイソシアネートである。

【0014】○ポリカーボネートジオール(C)

ポリカーボネートジオール(C)は、炭酸エステルとジオールとを反応させて得られるものである。炭酸エステルとしては、炭素数2~12のアルキレン基、炭素数1~22のアルキル基、炭素数6~22の芳香族炭化水素基、炭素数6~22のシクロパラフィン系炭化水素基を有する炭酸エステル等が挙げられ、これらは2種以上を併用することもできる。炭酸エステルの具体例としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート及びジシクロヘキシルカーボネート等が挙げられる。ジオールとしては、炭素数2~12のアルキレン基、炭素数1~22のアルキル基、炭素数6~22の芳香族炭化水素基、炭素数6~22のシクロパラフィン系炭化水素基を有するジオールが挙げられ、これらを2種以上併用することもできる。好ましい具体例として1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、3-メチル-1, 5-ペンタジオール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、トリメチルヘキサジオール及び1, 4-ブタンジオール等が挙げられる。

【0015】○製造方法

(メタ)アクリロイル基を有するポリカーボネートジオール

ール変性ウレタンプレポリマー[I]は、従来知られた方法により製造することができ、特に好ましい製法としては、過剰量のポリイソシアネート(B)とポリカーボネートジオール(C)とをまず反応させて、未反応のイソシアネート基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー(E)を製造し、ついで(E)中のイソシアネート基と当量前後の水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)を(E)と反応させる方法が挙げられる。(メタ)アクリロイル基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー[I]の製造における反応温度としては、150℃以下が好ましい。反応温度が150℃を越えると、反応生成物が増粘してしまうか、あるいは反応時にゲル化してしまう。反応温度が低過ぎると、反応生成物の粘度が高くなったり、原料の分散・混合が不十分になって円滑な反応が難しくなることがあるため、より好ましい反応温度としては50~120℃であり、特に好ましくは55~100℃である。[I]の合成においては、各段階ともイソシアネート基が反応に関与し、その消費を伴い、一方イソシアネート基は赤外線吸収スペクトルにより分析すると、2250cm⁻¹付近に強い吸収を示すので、反応の進行状態は、反応物中のイソシアネート基について赤外線吸収スペクトル分析を行い、吸収特性の強度変化からその消費量を追跡することによって容易に確認することができ、イソシアネート基の消費が停止したときをそれぞれの反応段階の終点とすれば良い。反応を円滑に進行させる為の触媒としては、トリエチレンジアミン等の第三級アミン、ジラウリル酸ジブチルスズ等の金属化合物が挙げられる。反応速度を調整するには、ジラウリル酸ジブチルスズを使用することが好ましく、その添加量は反応混合物100重量部に対して50~2000ppmが好ましく、より好ましくは100~1500ppmである。又、ラジカル重合禁止剤として、ハイドロキノンモノメチルエーテル又はフェノチアジン等を反応条件に合わせて適量添加してもよい。更に、反応物の粘度が高くなり過ぎる場合には、トルエン、アセトン等の活性水素基を有しない有機溶剤を用い、或いは活性水素基を有しない(メタ)アクリレートを反応希釈剤として使用してもよい。また、[I]には、湿気硬化性を付与する目的で、分子内にイソシアネート基を残してもよい。

【0016】◎ (メタ)アクリロイル基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー[II]
(メタ)アクリロイル基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー[II]は、水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)、ポリイソシアネート(B)、ポリカーボネートジオール(C)及び該ジオール(C)以外のポリオール(D)との反応物である。これらの合成原料のうち(A)、(B)、(C)は[I]と同様のものを使用することができる。以下に(D)について説明する。

【0017】○ポリオール(D)

ポリオール (D) としては、ポリカーボネートジオール (C) 以外のジオールまたは3価以上のポリオールが挙げられる。具体例的には、ジオールとして、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシブチレンジオール、ポリカプロラクトンジオール、ヘキサレンジオール、ポリエチレンジオール、ポリプロピレンジオール及び1, 4-ブタンジオール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドランダム付加物等が挙げられ、又3価以上のポリオールとしては、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリオキシエチレントリオール、ポリオキシプロピレントリオール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート、ポリオキシエチレンテトラオール、ポリオキシプロピレンテトラオール、グリセリン、ポリリン酸、3価以上の1, 2-ポリブタジエンポリオール、1, 4-ポリブタジエンポリオール等のポリブタジエンポリオール、ポリエチレンポリオール及びポリプロピレンポリオール等のポリオレフィン系ポリオール等が挙げられる。

*【0018】○製造方法

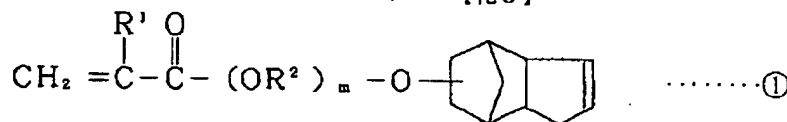
(メタ) アクリロイル基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー[II]は従来知られた方法により製造することができ、特に好ましい方法としては、過剰量のポリイソシアネート (B) とポリカーボネートジオール (C) とをまず反応させて、未反応のイソシアネート基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー (E) を製造し、ついで過剰量の (E) を所定量の水酸基を有する (メタ) アクリレート (A) と反応させて未反応のイソシアネート基を有する (メタ) アクリロイルオキシ化合物 (F) を製造し、さらに (F) 中のイソシアネート基と当量前後のポリオール (D) を反応させる方法が挙げられる。上記製法における反応条件及び反応方法等としては、ポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー[I] の場合と同様である。

【0019】◎ (メタ) アクリレート[III]

(メタ) アクリレート[III] は、下記一般式①で表される、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシアルキル (メタ) アクリレート又はジシクロペンテニルポリオキシアルケニル (メタ) アクリレートである。

【0020】

【化5】



【0021】①において、R¹ は水素又はメチル基、R² は炭素数1~4の炭化水素基を示し、mは0又は1~10の整数を示す。[III] の具体例としては、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシメチル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシプロピル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシトリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシジプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシトリプロピレングリコール (メタ) アクリレート等が挙げられる。

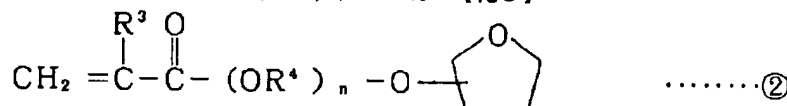
※リレート、ジシクロペンテニルオキシトリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0022】◎ (メタ) アクリレート[IV]

(メタ) アクリレート[IV]は、下記一般式②で表される、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシアルキル (メタ) アクリレート又はテトラヒドロフルフリルポリオキシアルケニル (メタ) アクリレートである。

【0023】

【化6】



【0024】②において、R³ は水素又はメチル基、R⁴ は炭素数1~4の炭化水素基を示し、nは0又は1~10の整数を示す。[IV]の具体例としては、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシメチル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシプロピル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシトリエチレングリコール (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート等が挙げられる。

ラヒドロフルフリルオキシプロピル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシトリエチレングリコール (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシジプロピレングリコール (メタ) アクリレート等が挙げられる。

ロビレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシトリプロビレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシポリプロビレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0025】◎光重合開始剤

本発明の組成物に配合される光重合開始剤を具体的に例示すると、ベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインオクチルエーテル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジアセチル、メチルアントラキノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、アントラキノン、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンジル、カンファーキノン、ミヒラズケトン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルメチルケタール、 α -ナフチル、p, p'-ジメトキシベンジル及び3, 3', 4, 4'-テトラ(ターシャリーブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等が挙げられる。光重合開始剤は、その目的に応じて種類及び添加量を選択すれば良く、組成物に光硬化性を与えるに十分な触媒量論的な量であればよく、添加量としては、用いる化合物により異なるが、光硬化型樹脂組成物中に0.05~20重量%添加することが好ましく、より好ましくは0.5~10重量%である。

【0026】◎光硬化型樹脂組成物

本発明の光硬化型樹脂組成物は、上記した(メタ)アクリロイル基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー[I]の一種若しくは二種以上、及び/又は(メタ)アクリロイル基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー[II]の一種若しくは二種以上と(メタ)アクリレート[III]、(メタ)アクリレート[IV]及び光重合開始剤[V]からなり、一般的にはそれらを常法により混合することによって製造される。各々の成分の好ましい混合比率は、以下の通りである。ポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー[I]及び/又は[II]は、その合計量が本発明の組成物100部(重量部、以下同じ)中に10~80部を占めることが好ましく、より好ましくは30~70部である。[I]及び/又は[II]の合計量が10部未満の場合、組成物を硬化させた場合に収縮が大きくなり、塗工時に基材の反りを生じやすく、又プラスチック等の基材に対する密着性が低下する。他方、80部を越える場合、組成物の粘度が高くなり塗工しにくくなってしまふ。(メタ)アクリレート[III]は、組成物100部中に10~80部を占めることが好ましく、より好ましくは20~60部である。[III]の配合量が10部未満であると、塗膜に表面タック残り、光沢がなく、優れた外観が得られず、また80部を越えると、塗膜が十分な柔軟性を持つことができない。(メタ)アクリレート[IV]は、組成

物100部中に5~50部を占めることが好ましく、より好ましくは10~30部である。[IV]の配合量が5部未満であると、塗膜が十分な柔軟性を持つことができず、又50部を越えると、硬化物に表面タック残り、優れた外観が得られない。本発明にかかる組成物の調製は、以上述べた各成分を、常温又は加温下で混合溶解することによって容易に行うことができる。

【0027】本発明の組成物には以上に述べた各成分の他に、種々の目的で、[I]、[II]、[III]、[IV]以外のその他の(メタ)アクリレート系化合物配合することができる。その他の(メタ)アクリレート系化合物としては、具体例には、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,2-ジヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,2-プロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジグリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジグリセロールテトラ(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシトリエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アクリロキシペンタエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシヘキサエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アクリロキシヘプタエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシオクタエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アクリロキシジプロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシトリプロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アクリロキシジブトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシオクタブトキシフェニル)プロパン、2-(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)-2-(4-メタクリロキシトリエトキシフェニル)プロパン、2-(4-アクリロキシジプロポキシフェニル)-2-(4-アクリロキシトリエトキシフェニル)プロパン、メタクリル酸、アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキサノキシ- β -ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフロキシ- β -ヒドロキシプロピル(メタ)アクリ

レート、ノニルオキシ-β-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシカルボニルメチル(メタ)アクリレート、エトキシカルボニルメチル(メタ)アクリレート、ヘプトキシカルボニルメチル(メタ)アクリレート、イソプロポキシカルボニルメチル(メタ)アクリレート、アシッドホスホオキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピル(メタ)アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシ基を有するウレタンプレポリマー等があげられる。その他の(メタ)アクリレート系化合物は組成物100部に対して0~50部配合することが好ましい。

【0028】本発明の組成物には以上に述べた各成分の他に、種々の目的で各種物質を添加してもよい。例えば、表面の光沢を変化させたり、高温での表面タックをなくす目的で、シランカップリング剤、(メタ)アクリル基を持つマクロモノマー、又はポリメチルメタクリレート等のポリ(メタ)アクリレートを配合することができる。これらの添加量は組成物100部に対して0.1~10部が好ましい。この他に、各種のレベリング剤や消泡剤などを配合することもでき、添加量としては、組成物100部に対して0.01~1部が好ましい。また、適量の増感剤を添加混合してもよく、例えば、ジメチルアミノエチルメタクリレート、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリエチル-n-ブチルフォスフィン、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等のアミン類が挙げられ、その添加量は増感剤の種類等によって異なり、一概にいえませんが、トリエチルアミンを使用する例を示すと、組成物100部に対して、トリエチルアミン0.1~4部が好ましい。更に、安定性を向上させる目的でニトロ化合物、ニトロソ化合物及びキノン類を、着色の目的で染料や顔料を、チクソトロピー性付与の目的でシリカ等のチクソトロピー化剤を、増粘や増量の目的でアクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及びシリカ等をそれぞれ配合することができる。また、光硬化性や樹脂特性を制御する目的でN-ビニルピロリドン及びエチルビニルエーテル等のビニル化合物も配合することもできる。本発明にかかる組成物の調製は、以上述べたような各成分を常温又は加温下で混合溶解することによって容易に行える。

【0029】◎硬化方法

本発明の光硬化型樹脂組成物の硬化方法としては、例えば本発明の組成物を使用してコーティングを行う場合には、本発明の組成物を一方の基材に塗布した後、組成物を硬化させるに有効な量の紫外線又は可視光線等の光を照射すればよい。光の照射源としては、有効量の光を照射することができるものであれば特に制限されず、一般的な照射源を使用することができ、具体的には、炭素アーク、水銀蒸気アーク、蛍光灯、アルゴングローランプ、白熱ランプ、ハロゲンランプ、高圧水銀灯、超高

圧水銀灯、フラッシュUVランプ、低圧水銀ランプ、デューブUVランプ、キセノンショートランプ、大出力水冷キセノンランプ、キセノンフラッシュランプ及びガリウムハライドランプ、又はタリウムハライドランプ等のメタルハライドランプが挙げられる。

【0030】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。

○(メタ)アクリロイル基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー[I]の合成例

反応器にポリイソシアネート(B)としてトルエンジイソシアネートを約12.7重量部及びジラウリル酸ジブチルスズを約200ppm入れ、反応温度を約70℃に維持しながら、ポリカーボネートジオール(C)として分子量約2000のポリカーボネートジオール(東亜合成化学工業(株)製、商品名カルボジオール(登録商標);エチレンカーボネートと1,6-ヘキサジオールの反応物)約77.8重量部を攪拌下に徐々に加えた。約1時間攪拌して反応させた後、ジラウリル酸ジブチルスズを約100ppm加え、さらに水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)として2-ヒドロキシエチルメタクリレート約9.5重量部を、攪拌下に、反応温度を70℃に維持しながら徐々に加え、赤外線吸収スペクトルで反応液を分析して、イソシアネート基の特性吸収(2250cm⁻¹付近)の消失が確認されるまで反応を継続した。その結果、常温で固形状のポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマーを100重量部を得た。該ポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマーを1aとする。

【0031】○(メタ)アクリロイル基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー[II]の合成例

反応器にポリイソシアネート(B)としてトルエンジイソシアネートを約13.1重量部及びジラウリル酸ジブチルスズを約200ppm入れ、反応温度を約70℃に維持しながら、ポリカーボネートジオール(C)として分子量約2000のポリカーボネートジオール(東亜合成化学工業(株)製、商品名カルボジオール(登録商標);エチレンカーボネートと1,6-ヘキサジオールの反応物)約80.3重量部を攪拌下に徐々に加えた。約1時間攪拌して反応させた後、ジラウリル酸ジブチルスズを約200ppm加え、さらに水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)として2-ヒドロキシエチルメタクリレート約4.9重量部を、攪拌下に、反応温度を70℃に維持しながら徐々に加え、約2時間反応させた。この後、ポリオール(D)としてトリメチロールプロパン約1.7重量部を、攪拌下に、反応温度を70℃に維持しながら徐々に加え、赤外線吸収スペクトルで反応液を分析して、イソシアネート基の特性吸収(2250cm⁻¹付近)の消失が確認されるまで反応を継続した。そ

の結果、常温で固形状のポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー2aを100重量部を得た。該ポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマーを2aとする。

【0032】実施例1

上記で合成したポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー1aを60重量部、ジシクロペンチニルオキシエチルアクリレート20重量部及びテトラヒドロフリフリルアクリレート20重量部を、50℃に加温しながら、攪拌して十分に混合させた。これを、25℃に冷却したのち、光重合開始剤としてベンゾインエチルエーテル1重量部を加えて攪拌し、十分に混合させて光硬化性樹脂組成物を得た。得られた組成物を、プラスチック*

＊ックシート上に塗膜の厚みが約1.5mmになるように塗工し、紫外線を照射し硬化させた。得られた塗膜について、表面の光沢、色を目視により観察し、表面タックを指感により評価した。また、塗布したシートを、塗膜が外側になるように180°の角度に折り曲げ、5秒間そのまま保持して、表面が裂けないかどうか評価した。また、同じ組成物を上部の開いたプラスチック容器に厚みが約5mmになるように注入し、同じ条件で紫外線を照射して硬化させ、ショアー硬度計Dタイプで硬化物の硬さを測定した。これらの試験の結果を表2に示す。尚、表2、3中の○、△、×は以下の意味である。

【0033】

【表1】

光沢	○光沢有り ×光沢有り	表面タック	○タックなし △少しべたつく ×べたつく
裂けにくさ	○裂けない ×裂ける		

【0034】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ウレタン プレポリマー 1a	60	20	40	45		
ウレタン プレポリマー 2a					60	70
ジシクロペンテニル オキシエチル アクリレート	40	50	30	30	20	25
テトラヒドロ フリフリル アクリレート	5	25	25	15	20	5
エポキシ アクリレート			5			
3-メタクリロキシ プロピル トリメトキシシラン		1				
ベンゾイン エチルエーテル	1	1	1	1	1	1
光沢	○	○	○	○	○	○
表面タック	○	△	△	○	○	○
割れにくさ	○	○	○	○	○	○
ショア硬度 (D)	23	10	21	17	10	25

【0035】実施例2～6

表2に示す配合組成に基づいて組成物を調合し、実施例1と同様の評価を行った。これらの試験の結果を表2に示す。

【0036】比較例1～3

表3に示す配合組成に基づいて組成物を調合し、実施例1と同様の評価を行った。これらの試験の結果を表3に示す。

【0037】

【表3】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ウレタン プレポリマー 1a	40	40		
ウレタン プレポリマー 2a			80	55
ジシクロペンテニル オキシエチル アクリレート	30	30		
テトラヒドロ フリフリル アクリレート			20	
メトキシエチル アクリレート	15		20	5
n-ラウリル アクリレート		15		5
2-ヒドロキシ- 3-フェノキシプロ ピルアクリレート				35
ベンゾイン エチルエーテル	1	1	1	1
光沢	○	○	×	×
表面タック	△	△	×	×
割れにくさ	×	×	×	○
ショア硬度 (D)	15	12	5	31

【0038】

【発明の効果】本発明の光硬化型樹脂組成物は、短時間の光の照射により硬化し、表面タックがなく、柔軟性及び外観に優れた硬化物を与えるため、該組成物をラベル、ステッカー又は家具、家庭用電化製品又は自動車等の内外装に用いる化粧シート等のコーティングに使用する場合、これらの表面を保護すると同時に、光沢のある*

*優れた外観を作り、しかも得られる硬化物が柔軟性を有しているので、コーティングされた基材を容易に曲げて貼り付ける等の操作を行うことができる。又、電子材料のコーティングや封止剤として用いる場合、歪による部品への影響、表面タックによる部品同志の付着を起こさないため、従来の紫外線硬化型樹脂組成物では使用できなかった部品にも応用が可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 成瀬 宜史

富山県高岡市伏木二丁目1番3号東亜合成
化学工業株式会社高岡工場内

(72)発明者 高橋 伸

愛知県名古屋市中港区船見町1番地の1東亜
合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内